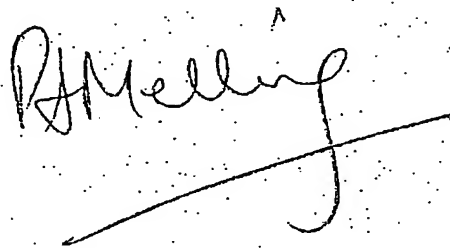


PATENTS ACT 1977

IN THE MATTER OF a European  
Patent (UK) in the name of  
MAN Nutzfahrzeuge Aktiengesellschaft

I, Pamela Alison Melling, BA (Hons.) dip., of 41 Leighton Close, Edgware,  
Middlesex HA8 5SE, Translator to Marks & Clerk, 57/60 Lincoln's Inn Fields,  
London WC2A 3LS, fully conversant with the English and German languages,  
hereby certify that to the best of my knowledge and belief the following is a true  
translation into the English language, which has been made by me, of the  
specification of the European Patent no.: 0487886  
Application no.: 91117630.3

Signed, this 9th day of May 1994

A handwritten signature in cursive script, reading 'P. Melling', with a long horizontal line drawn underneath it.

BEST AVAILABLE COPY

European Patent Application no.: 91117630.3

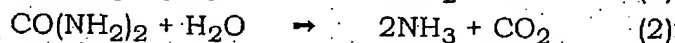
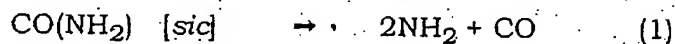
Translation

Publication no.: 0487886

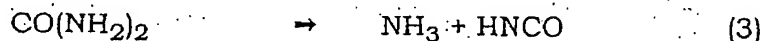
The invention relates to a process in accordance with the preamble of claim 1, and a device for carrying out the process.

The use of resin as a selective reduction agent for catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides in exhaust gases containing oxygen is known from DE-A-38 30 045, and also from Held et al., SAE Paper 900496 (1990) 13/20, 17/19. This process avoids the use of poisonous and strong-smelling ammonia. For example, by means of the use of resin, it is possible to avoid carrying ammonia into motor vehicles, and storage of ammonia, both of which require corresponding safety precautions.

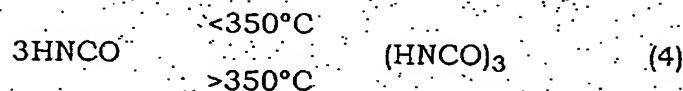
In the known process, the resin solution is optionally pre-warmed and injected directly into the exhaust pipe before the reduction catalytic converter (SCR catalytic converter). However, this leaves various technical questions unresolved (see Held et al., loc. cit., 19). Above all, unwanted reaction products are formed. It is known in detail from Held et al., (loc. cit. 17/19) that resin decomposes at temperatures above 160°C upon injection into the exhaust flow. The following reaction equations are given for the decomposition:



The formation of amino radicals in accordance with (1) is followed by secondary reactions of unknown type. Cyanuric acid and isocyanic acid are cited *inter alia* as further products of the resin decomposition. The formation of these secondary products explains the resin requirement stated in fig. 11 of the aforementioned literary reference, of 0.6 mole resin per mole of decomposed NO. It is known from Schmidt, Austrian Chemical Journal 68 (1967) 175, that resin decomposes upon extremely rapid heating to 350°C in accordance with the equation:



At temperatures below 350°C and upon slow heating, the product is principally solid, infusible cyanuric acid as a result of trimerisation of the isocyanic acid formed in (3), according to:



At temperatures over 350°C the cyanuric acid can depolymerise, in accordance with the reverse direction of the equation (4). Direct injection of a resin solution in accordance with Held et al. (see above) showed, in their own tests, a marked dependency on the exhaust gas temperature of the reaction products prior to the SCR catalytic converter. At 160°C decomposition in accordance with (2) was slight. The main product was a mixture of solids principally comprising undecomposed resin and cyanuric acid. At 350°C  $\text{NH}_3$  and  $\text{HNCO}$  were detected in the gas phase in a ratio of 3.2:1. The formation of solid products was noticeably less, but led to deposits on the subsequently positioned SCR catalytic converter.

The object of the invention is to provide a process of the initially stated type in which  $\text{NO}_x$  can be perfectly reduced in exhaust gases, without formation of other pollutants.

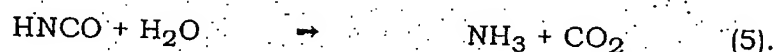
The object is achieved in accordance with the invention by the features of claim 1.

The invention provides a process which allows quantitative decomposition of resin by means of hydrolysis to form  $\text{NH}_3$  and  $\text{CO}_2$  in accordance with the reaction equation (2), using the temperature range of 180°-550°C which is important for the SCR process. Decomposition reactions in accordance with (1), (3) and (4) and subsequent reactions thereto which [lead] to formation of pollutants in the form of gases ( $\text{CO}$ ,  $\text{HNCO}$ ) and solid products disrupting operation of the catalytic converter (cyanuric acid, undecomposed resin etc.) are entirely avoided. Moreover, the resin requirement for decomposition of  $\text{NO}_x$  is also reduced, to 0.5 mole resin per mole of decomposed  $\text{NO}_x$ . The process has the further advantage that all the auxiliary devices necessary for the process are appropriate for the vehicle.

In accordance with one embodiment of the invention, quantitative hydrolysis of resin in accordance with the reaction equation (2) at temperatures below 160°C is achieved by spraying an aqueous resin solution using corresponding devices which allow a drop diameter of less than 10 µm, and by evaporation above 160°C using a correspondingly high specific heating capacity.

The evaporator surfaces are preferably coated with a catalyst with a large specific surface (1-100 µm thick), the active components thereof increasing the speed of reaction (2) by greater amounts in relation to those of the unwanted competing reactions (1, 3, 4 etc.).

In accordance with a further embodiment of the invention, the gaseous products which leave the evaporator are led through a catalytic honeycomb structure (1,550 - 7,750 cells/dm<sup>2</sup> or 100 - 500 cells/inch<sup>2</sup>) at a volume speed of 5,000-150,000 h<sup>-1</sup>, the honeycomb structure being coated with a hydrolysis catalyst, for subsequent treatment, more particularly for hydrolysis of the isocyanic acid formed in (3), in accordance with:



High-area oxides, and mixtures and/or compounds thereof have proved suitable as active components of the catalytic converter, to catalyse the hydrolysis (2) of the resin and to inhibit the formation of solid non-volatile decomposition products from the resin (cf., for example, reaction (4)). The BET-surfaces of these oxides should be at least 10m<sup>2</sup>/g. BET-surfaces between 60-250 m<sup>2</sup>/g are particularly advantageous.

Solid acids comprising oxides of the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system, with a low sulphur content, have proved suitable as active components for carrying out resin hydrolysis directly in the exhaust gas flow, mostly containing between 5 and 90 ppm SO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> is particularly active when in anatase modification and is thermally stabilised with 3 - 15 % by weight WO<sub>3</sub>. Amphoteric mixed oxides in the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system and solid bases in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/alkali metal oxide/earth alkali metal oxide system are additionally suitable active components for resin hydrolysis in a secondary flow free of exhaust gases. A heat-resistant and corrosion-resistant

FeCrAl alloy is preferably used in the exhaust gas as a catalyst carrier material. Light metals (Al, Al-alloys, Ti) have also proved their worth in exhaust gas-free systems.

The invention will subsequently be explained with reference to the drawings, which show two embodiments of devices for carrying out the process of the invention in an internal combustion engine in a vehicle. Both embodiments use a diesel internal combustion engine 1 with an exhaust gas collector 2 and an SCR-catalytic converter 5 to reduce  $\text{NO}_x$ .

In the embodiment in accordance with fig. 1 an evaporator 3 is positioned in the exhaust pipe prior to the SCR catalytic converter 5 and is located downstream of an atomising nozzle 9 which is driven by compressed air 10 from the electrical system of the vehicle. The nozzle 9 is supplied with resin solution from a container 8 using a pump 7 via a control valve 6. The evaporator 3 contains a metal honeycomb structure divided into three parts 3a-c, with 1550, 3100 and 4650 cells/dm<sup>2</sup>, 100, 200 and 300 cells/inch<sup>2</sup>, of 15l volume, the surfaces thereof being coated with a hydrolysis catalyst with an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  basis. Heating of the evaporator 3 takes place using the exhaust flow 12. A hydrolysis catalytic converter 4 is positioned after the evaporator 3 in the direction of exhaust flow, for subsequent treatment of the gaseous products flowing out of the evaporator. The hydrolysis catalytic converter 4 has as a support a metal honeycomb structure with 200 - 600 cells/inch<sup>2</sup> made of a FeCrAl alloy. The active components of the hydrolysis catalytic converter are coated with  $\text{WO}_3$ -stabilised  $\text{TiO}_2$  in the anatase modification. The maximum volume speed is 80,000h<sup>-1</sup>. For example, in an exhaust volume flow of 1200Nm<sup>3</sup>/h (full load point at a nominal speed of the diesel internal combustion engine) with 1000 vpm  $\text{NO}_x$ , by injection of 2.28l/h of a 50% resin solution in water, 800 vpm  $\text{NH}_3$  is produced at working temperatures between 280 and 500°C.

200 vpm residual  $\text{NO}_x$  was measured after the SCR catalytic converter 5 of known construction ( $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  type, volume speed: 15,000 h<sup>-1</sup>). In a further example, in an exhaust gas volume flow of 360 Nm<sup>3</sup>/h with 400 vpm  $\text{NO}_x$ , by injection of 0.17l/h of a 50% resin solution in water, 200 vpm  $\text{NH}_3$  was produced in a working temperature range of from 220 to

280°C. After the SCR catalytic converter 5 (volume speed: 4500h<sup>-1</sup>) 200 vpm residual NO<sub>x</sub> was measured.

In accordance with fig. 2 the resin solution was distributed from the container 8 by means of the pump 7 and a spraying device 13 to the evaporator tube made of AlMg 5 of a tube evaporator 31. The tube evaporator is heated electrically and/or with hot air or heating steam to 140 - 300°C. The evaporator tubes are coated with 10 µm Al-Mg mixed oxide by "boehmite treatment". The hydrolysis catalytic converter 4 positioned after the evaporator 31 comprises a honeycomb structure with 500 cells/inch<sup>2</sup> made of Al-sheet metal of 60 µm thickness with a 20 µm-thick anodic oxidation layer made of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which has been saturated with Zn-sodium hydroxide solution for 1 minute and is subsequently dried at 400° for one hour in a flow of air. The gas mixture of NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O formed by resin hydrolysis at 140 - 300°C is blown into the exhaust flow via the control valve 6 directly downstream of a turbo-charger 9. A pressure detector 11 limits the overall pressure in the evaporator/catalytic converter 31, 4, by acting on the control valve 6' at 2 bar. A static gas mixer 14 is arranged downstream of the point of feeding in the NH<sub>3</sub>. The efficiency of the system is demonstrated by the following operational example.

In an exhaust flow volume of 100 Nm<sup>3</sup>/h with 1000 vpm NO<sub>x</sub> content, 800 vpm NH<sub>3</sub> is fed in at a temperature range of 280 - 450°C. 200 vpm residual NO<sub>x</sub> was detected after the SCR catalytic converter 5 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> type). The production of NH<sub>3</sub> takes place in the evaporator/catalytic converter 3, 4, by injection of 2.28 l/h of a 50% resin solution in water, at a heating power of 2.3 KWh.

In both examples the resin requirement was 0.5 mole resin per mole of decomposed NO<sub>x</sub>.

Claims

1. A process for selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction in exhaust gases containing oxygen, using resin and a reduction catalytic converter (5), the resin being hydrolysed to NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> prior to contact with the reduction catalytic converter, **characterised in that** evaporation and hydrolysis of the resin to produce NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> take place on surfaces of an evaporator (3, 31) and a subsequent hydrolysis catalytic converter (4), both coated with active components which catalyse the quantitative conversion of resin into ammonia and CO<sub>2</sub>, and inhibit the formation of unwanted solid reaction products from the resin.
2. A process in accordance with claim 1, **characterised in that** an aqueous resin solution is used, and is sprayed by means of a nozzle (9, 13) on to an evaporator (3, 31) in such a manner that the diameter of the drops of solution is less than 10 µm.
3. A process in accordance with claim 2, **characterised in that** the resin solution is evaporated using a heating capacity which allows an evaporation time of less than 1 second.
4. A process in accordance with claim 1, **characterised in that** high-area oxides or hydroxides, or mixtures and/or compounds thereof, are used as active components.
5. A process in accordance with claim 4, **characterised in that** oxides with solid acid properties are used, and contain titanium dioxide, aluminium oxide, silicon dioxide, or mixed phases and compounds thereof as a matrix oxide, the acidic properties being introduced by the addition of oxides of pentavalent and hexavalent elements, such as SO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>, as stabilisers, and to intensify activity.

6. A process in accordance with claim 4, **characterised in that** oxides are used of an amphoteric or basic nature, containing oxides in the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  system as a matrix oxide, the basic properties being produced by addition of alkali oxides or alkaline earth oxides.
7. A process in accordance with claim 4 or 5, **characterised in that** evaporation and hydrolysis supported by the catalytic converter take place directly within the exhaust gas catalytic converter.
8. A process in accordance with claim 4 or 6, **characterised in that** evaporation and hydrolysis supported by the catalytic converter take place in a secondary flow outside the flow of exhaust gas.
9. A process in accordance with one of the preceding claims, **characterised in that** hydrolysis of the resin is carried out at 160 - 600°C, preferably at 220 - 400°C.
10. A process in accordance with one of claims 4 to 8, **characterised in that** a honeycomb structure made of a metal alloy resistant to heat and exhaust gases is used as a catalyst carrier.
11. A process in accordance with one of claims 1 to 8, **characterised in that** a honeycomb structure made of aluminium, titanium or an alloy thereof is used as a catalyst carrier.
12. A device for carrying out the process in accordance with claim 1, with a reduction catalytic converter (5) contained in an exhaust gas pipe, and also with a container (8) holding resin and connected to the exhaust system via a supply device, **characterised in that** the supply device is connected to a spraying nozzle (9, 13) by means of which the liquid resin solution can be sprayed in fine drops onto an evaporator (3, 31), and a hydrolysis catalytic converter is connected to the evaporator, and the inner surfaces of the evaporator and the surfaces of the hydrolysis catalytic converter (4) are coated with a catalyst.
13. A device in accordance with claim 12, **characterised in that** the evaporator (3) is formed with multiple stages, having bodies (3a - c)



with a honeycomb or mesh structure becoming finer along the direction of flow.

14. A device in accordance with claim 12, **characterised in that** the evaporator is a tube evaporator (31).
15. A device in accordance with one of claims 12 to 14, **characterised in that** the evaporator (3) and/or the hydrolysis catalytic converter (4) is arranged in the exhaust pipe.

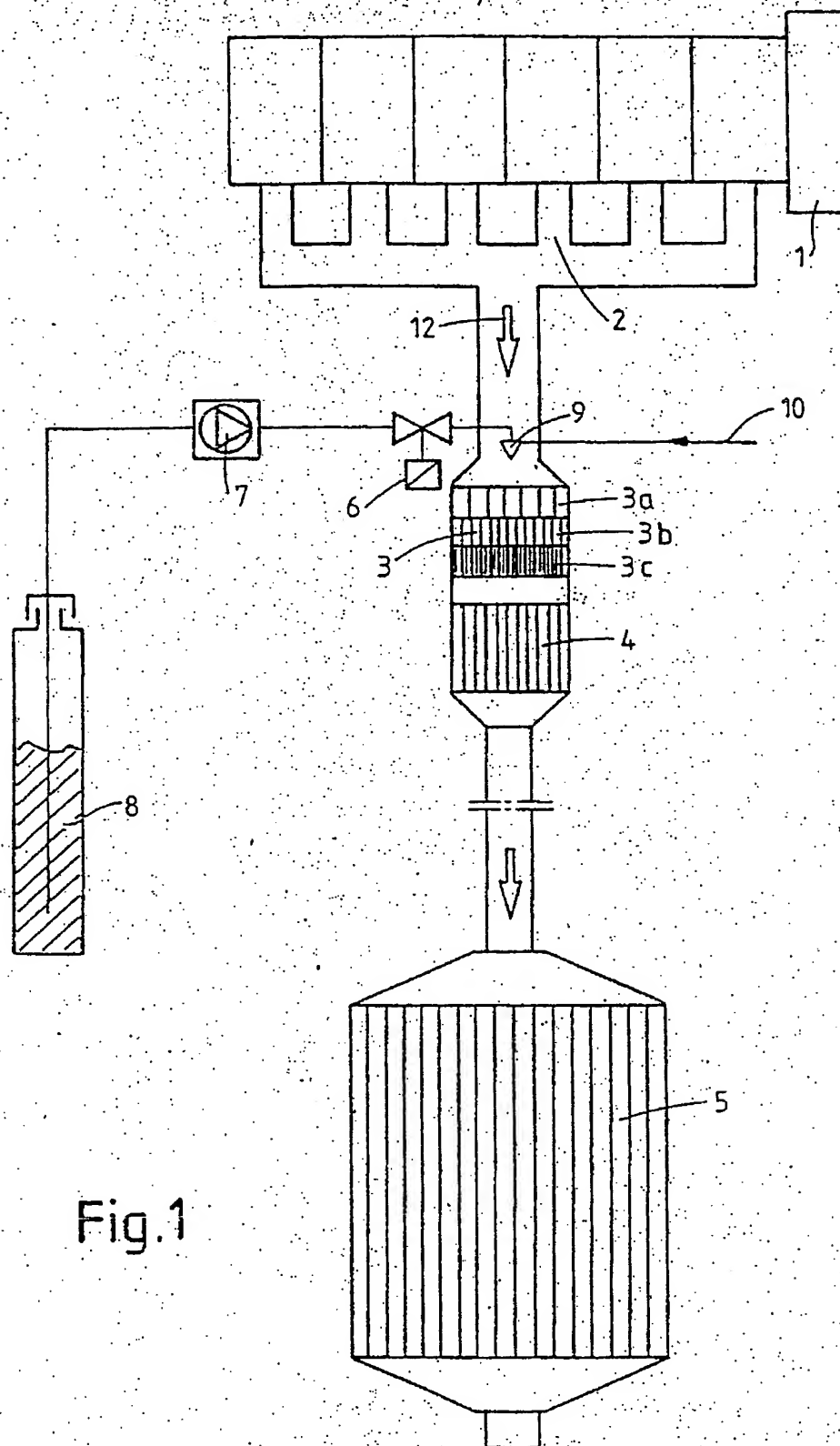


Fig.1

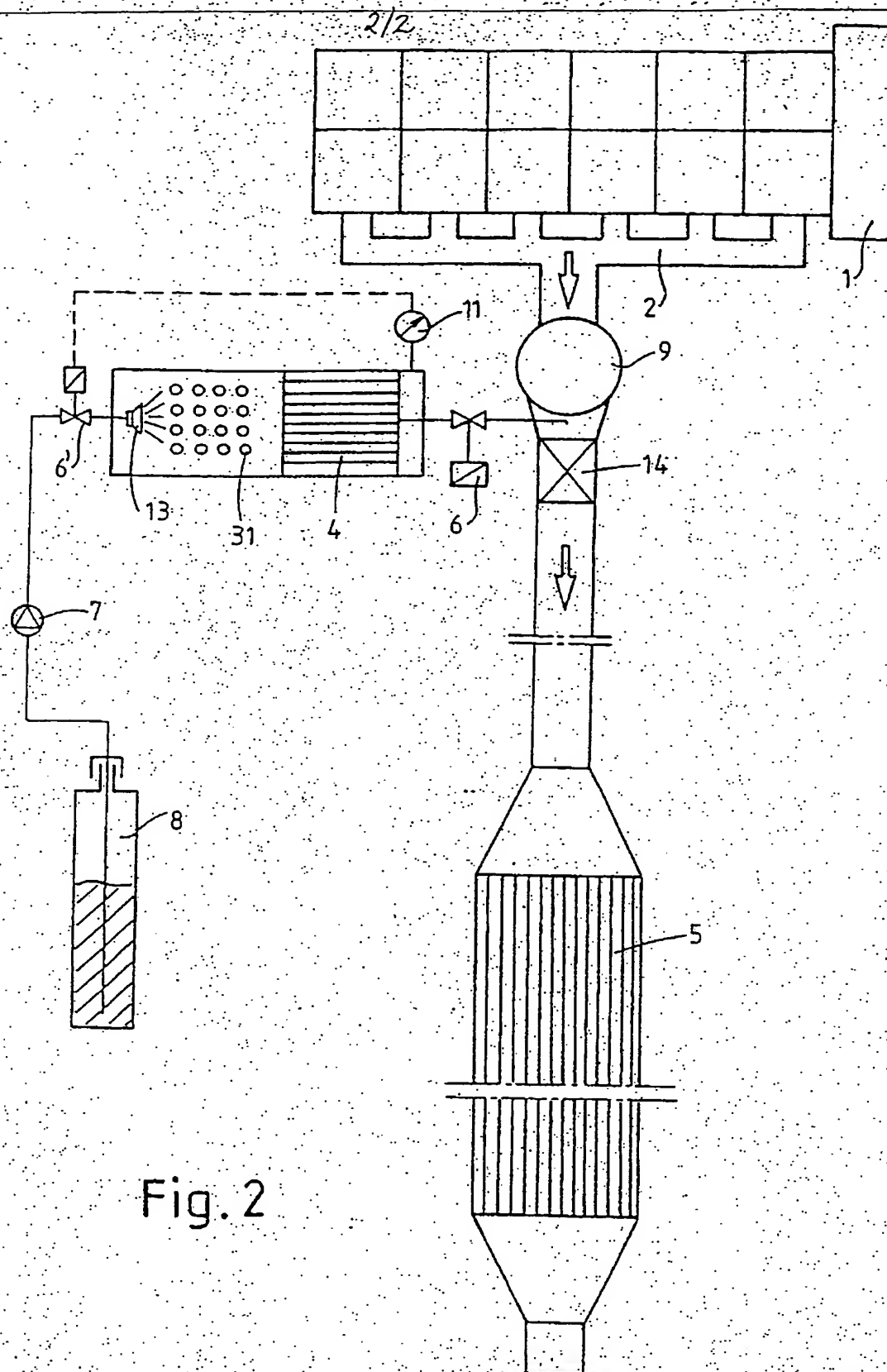


Fig. 2





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 487 886 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 91117630.3

51 Int. Cl. 5: B01D 53/36

22 Anmeldetag: 16.10.91

30 Priorität: 29.11.90 DE 4038054

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
03.06.92 Patentblatt 92/23

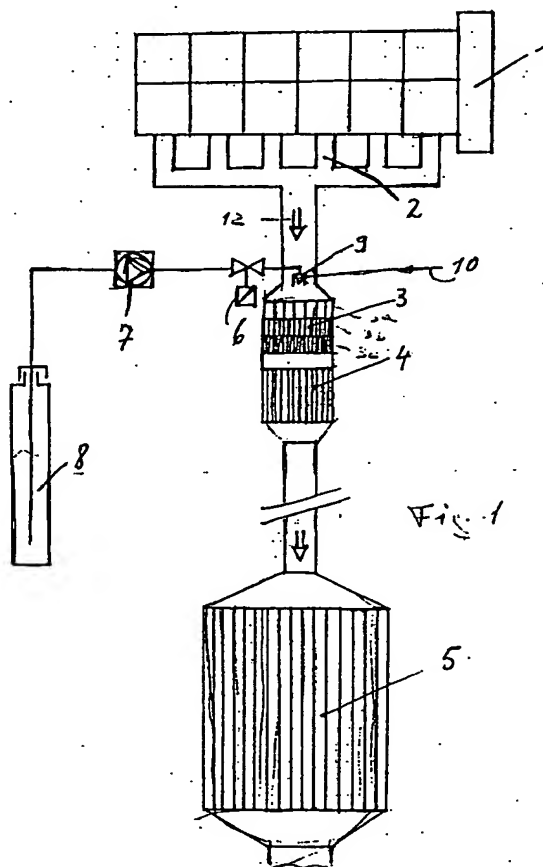
84 Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE DK ES FR GB IT LI NL

71 Anmelder: MAN TECHNOLOGIE  
AKTIENGESELLSCHAFT  
Dachauer Strasse 667 Postfach 50 04 26  
W-8000 München 50(DE)

72 Erfinder: Eberhard, Jacob, Dr. Dipl.-Chem.  
Riedwinkel 2  
W-8132 Tutzing(DE)

54 Verfahren und Vorrichtung zur selektiven katalytischen NOX-Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen.

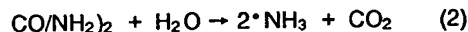
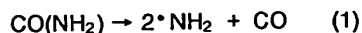
57 Zum Betreiben eines SCR-Katalysators (5) zur Stickoxidverminderung wird vorgeschlagen, Harnstofflösung aus einem Behälter (8) auf einen geheizten Verdampfer/Katalysator (3) fein zu versprühen und gegebenenfalls mittels eines nachgeschalteten Hydrolysekatalysators (4) nachzubehandeln. Dadurch wird erreicht, daß der Reduktionskatalysator nur mit aus dem Harnstoff abgespaltenen Ammoniak und dem zu reinigenden Abgas (12) beaufschlagt wird und damit die Bildung von anderen Schadstoffen und eine Verunreinigung des Katalysators vermieden wird.



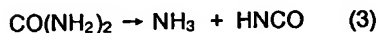
Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs (1) und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Die Verwendung von Harnstoff als selektives Reduktionsmittel für die katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxiden in sauerstoffhaltigen Abgasen ist bekannt aus der DE-OS 38 30 045 sowie aus Held et al., SAE-Paper 900496 (1990) 13/20, 17/19. Dieses Verfahren vermeidet die Verwendung des giftigen und intensiv riechenden Ammoniaks. Durch die Anwendung von Harnstoff kann z.B. die Mitführung von Ammoniak bei Kraftfahrzeugen und die Lagerung von Ammoniak, die entsprechende Sicherheitsvorkehrungen erfordern, vermieden werden.

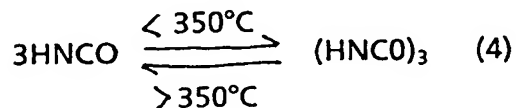
Bei dem bekannten Verfahren wird die Harnstofflösung unter Umständen vorgewärmt, direkt in die Abgasleitung vor dem Reduktionskatalysator (SCR-Katalysator) eingesprüht. Hierbei sind jedoch noch diverse technische Fragen ungelöst (siehe Held et al., loc. cit., 19). Vor allem bilden sich unerwünschte Reaktionsprodukte. Im einzelnen ist aus Held et al., (loc. cit., 17/19) bekannt, daß sich Harnstoff bei Temperaturen oberhalb von 160°C beim Einspritzen in den Abgasstrom zersetzt. Für die Zersetzung werden folgende Reaktionsgleichungen angegeben:



Der Bildung von Aminoradikalen nach (1) schließen sich Sekundärreaktionen unbekannter Art an. Als weitere Produkte der Harnstoffzersetzung sind Cyanursäure, Isocyanursäure u.ä. aufgeführt. Durch die Bildung dieser Sekundärprodukte erklärt sich der in Abbildung 11 der vorstehenden Literaturstelle angegebene Harnstoffbedarf von 0,6 Mol Harnstoff je Mol zersetzten NO. Aus Schmidt, Öster. Chem. Ztg. 68 (1967) 175 ist bekannt, daß sich Harnstoff beim extrem raschen Erhitzen auf 350°C gemäß der Gleichung



zersetzt. Bei Temperaturen unterhalb 350°C und beim langsamen Erhitzen entsteht hauptsächlich feste, unschmelzbare Cyanursäure durch Trimerisierung der nach (3) gebildeten Isocyanursäure gemäß



Die Cyanursäure vermag bei Temperaturen über 350°C in Umkehrung der Gleichung (4) zu depolymerisieren. Ein direktes Einspritzen einer Harnstofflösung nach Held et al., (siehe oben) ergab nach eigenen Untersuchungen eine starke Abhängigkeit der Reaktionsprodukte vor SCR-Katalysator von der Abgastemperatur. Bei 160°C war die Zersetzung nach (2) gering. Hauptprodukt war ein Feststoffgemisch vor allem aus unzersetzten Harnstoff und aus Cyanursäure. Bei 350°C wurde in der Gasphase  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNCO}$  im Verhältnis 3,2:1 gefunden. Die Feststoffbildung ging deutlich zurück, führte aber zu Ablagerungen auf dem nachgeschalteten SCR-Katalysator.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit dem  $\text{NO}_x$  aus Abgasen einwandfrei und ohne Bildung von anderen Schadstoffen reduziert werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Mit der Erfindung ist ein Verfahren geschaffen, das eine quantitative Zersetzung des Harnstoffs durch Hydrolyse zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  gemäß der Reaktionsgleichung (2) über den für das SCR-Verfahren wichtigen Temperaturbereich von 180°-550°C ermöglicht. Zersetzungsreaktionen nach (1), (3) und (4) und deren Folgereaktionen, die zur Bildung von gasförmigen Schadstoffen ( $\text{CO}$ ,  $\text{HNCO}$ ) und von den der Katalysatorbetrieb störenden Feststoffen (Cyanursäure, unzersetzter Harnstoff u.a.) werden vollständig vermieden. Der Harnstoffbedarf zur Zersetzung des  $\text{NO}_x$  wird dabei außerdem auf 0,5 Mol Harnstoff je Mol zersetztem  $\text{NO}_x$  abgesenkt. Das Verfahren hat den weiteren Vorteil, daß sämtliche für das Verfahren erforderliche Hilfseinrichtungen fahrzeugtauglich sind.

Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung wird die quantitative Hydrolyse von Harnstoff gemäß Reaktionsgleichung (2) bei Temperaturen ab 160°C erreicht, durch Versprühen einer wässrigen Harnstofflösung mit entsprechenden Einrichtungen, die Tröpfchendurchmesser unter 10µm erlauben und durch Verdampfung oberhalb von 160°C mit einer entsprechend hohen spezifischen Heizleistung.

Die Verdampferoberflächen werden vorzugsweise mit einem Katalysator großer spezifischer Oberfläche beschichtet (1 - 100µm dick), dessen Aktivkomponenten die Geschwindigkeit der Reaktion (2) um Größenordnungen gegenüber denen der unerwünschten Konkurrenzreaktionen (1,3,4 u.a.) anheben.

Die gasförmigen Produkte, die den Verdampfer verlassen, werden gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung zur Nachbehandlung, insbesondere zur Hydrolyse der nach (3) gebildeten Isocyanursäure gemäß



durch eine Katalysatorwabe (100 - 500 Zellen/inch<sup>2</sup>) mit einer Raumgeschwindigkeit von 5.000 - 150.000h<sup>-1</sup> geleitet, die mit einem Hydrolysekatalysator beschichtet ist.

Als Aktivkomponenten des Katalysators, die die Hydrolyse (2) des Harnstoffs katalysieren und die Bildung fester, nichtflüchtiger Zersetzungsprodukte des Harnstoffs (vergleiche z.B. Reaktion (4)) inhibieren, haben sich großoberflächige Oxide, deren Mischungen und/oder Verbindungen als geeignet erwiesen. Die BET-Oberflächen dieser Oxide sollen mindestens 10m<sup>2</sup>/g betragen. Besonders vorteilhaft sind BET-Oberflächen zwischen 60-250m<sup>2</sup>/g.

Als Aktivkomponenten für die Ausführung der Harnstoffhydrolyse direkt im Abgasstrom, der meist zwischen 5 und 90ppm SO<sub>2</sub> enthält, haben sich Feststoffsäuren aus Oxiden des Systems SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mit geringen Sulfatgehalten als geeignet erwiesen. TiO<sub>2</sub> ist in der Anatasmodifikation besonders aktiv und wird mit 3 - 15 Gew.% WO<sub>3</sub> thermisch stabilisiert. Geeignete Aktivkomponenten für die Ausführung der Harnstoffhydrolyse in einem abgasfreien Nebenstrom sind zusätzlich amphotere Mischoxide im System SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> und Feststoffbasen im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Alkalimetalloxid-Erdalkalimetalloxid. Als Katalysatorträgermaterial wird im Abgas vorzugsweise eine hitze- und korrosionsbeständige FeCrAl-Legierung eingesetzt. In abgasfreien Systemen haben sich auch Leichtmetalle (Al, Al-Legierungen, Ti) bewährt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnungen erläutert, die zwei Ausführungsbeispiele für Einrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens an einer Fahrzeug-Brennkraftmaschine wiedergeben. In beiden Ausführungsbeispielen handelt es sich jeweils um eine Diesel-Brennkraftmaschine 1 mit einem Abgasammler 2 und einem SCR-Katalysator 5 zur NO<sub>x</sub>-Verminderung.

Im Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 1 befindet sich in der Abgasleitung vor dem SCR-Katalysator 5 ein Verdampfer 3, der einer Zerstäuberdüse 9 vorgelagert ist, die mit Preßluft 10 aus dem Bordnetz des Fahrzeugs betrieben wird. Die Düse 9 wird über ein Regelventil 6 mittels einer Pumpe 7 aus einem Behälter 8 mit Harnstofflösung versorgt. Der Verdampfer 3 enthält einen dreigeteilten Metallwabenkörper 3a-c mit 100, 200 und 300-Zellen/inch<sup>2</sup> von 151 Volumen, dessen Oberflächen mit einem Hydrolysekatalysator auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Basis beschichtet sind. Die Beheizung des Verdampfers 3 erfolgt durch den Abgasstrom 12. Im Abgasströmungsrichtung nach dem Verdampfer 3 befindet sich ein Hydrolysekatalysator 4 zur Nachbehandlung der aus dem Verdampfer strömenden gasförmigen Produkte. Der Hydrolysekatalysator 4

besitzt als Träger eine Metallwabe mit 200-600 Zellen/inch<sup>2</sup> aus einer FeCrAl-Legierung. Die Aktivkomponenten des Hydrolysekatalysators sind mit WO<sub>3</sub>-stabilisierten TiO<sub>2</sub> in der Anatasmodifikation beschichtet. Die maximale Raumgeschwindigkeit beträgt 80.000h<sup>-1</sup>. Zum Beispiel werden in einem Abgasvolumenstrom von 1200Nm<sup>3</sup>/h (Vollastpunkt bei Nenndrehzahl der Diesel-Brennkraftmaschine) mit 1.000vpm NO<sub>x</sub> durch Einspritzen von 2,28l/h einer 50%igen Harnstofflösung in Wasser 800vpm NH<sub>3</sub> bei Arbeitstemperaturen zwischen 280 und 500 °C erzeugt.

Nach dem SCR-Katalysator 5 bekannter Bauart (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Typ, RG:15.000h<sup>-1</sup>) wurden 200vpm Rest-NO<sub>x</sub> gemessen. In einem weiteren Beispiel wurden bei einem Abgasvolumenstrom von 360 Nm<sup>3</sup>/h mit 400vpm NO<sub>x</sub> durch Einspritzen von 0,17l/h einer 50%igen Harnstofflösung in Wasser, 200 vpm NH<sub>3</sub> im Arbeitstemperaturbereich zwischen 220 und 280 °C erzeugt. Nach dem SCR-Katalysator 5 (RG:4500h<sup>-1</sup>) wurden 200 vpm Rest-NO<sub>x</sub> gemessen.

Nach Fig. 2 wird die Harnstofflösung aus dem Behälter 8 mittels der Pumpe 7 und einer Sprühvorrichtung 13 auf die Verdampferrohre aus AlMg5 eines Röhrenverdampfers 31 verteilt. Der Röhrenverdampfer wird elektrisch und/oder mit Heißluft oder -dampf auf 140 °-300 °C geheizt. Die Verdampferrohre wurden durch Böhmitieren mit 10µm Al-Mg-Mischoxid beschichtet. Der dem Verdampfer 31 nachgeschaltete Hydrolysekatalysator 4 besteht aus einer Wabe mit 500-Zellen/inch<sup>2</sup> aus Al-Blech von 60µm Stärke mit einer 20µm-dicken Eloxalschicht aus γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die mit Zn-Natronlauge 1 Minute getränkt wurde und anschließend bei 400 °C 1h im Luftstrom getrocknet wird. Das durch die Harnstoffhydrolyse bei 140-300 °C gebildete Gasgemisch aus NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O wird über das Regelventil 6 in den Abgasstrom unmittelbar nach einem Turbolader 9 eingeblasen. Ein Druckwächter 11 begrenzt den Gesamtdruck im Verdampfer/Katalysator 31,4 durch Einwirkung auf das Regelventil 6' auf 2 bar. Nach der NH<sub>3</sub>-Einspeisung ist ein statischer Gas-mischer 14 angeordnet. Die Leistungsfähigkeit des Systems wird an folgendem Betriebsbeispiel demonstriert:

In einem Abgasvolumenstrom von 1200 Nm<sup>3</sup>/h mit 1000 vpm NO<sub>x</sub>-Gehalt werden im Arbeitstemperaturbereich 280-450 °C/800 vpm NH<sub>3</sub> eingespeist. Nach dem SCR-Katalysator 5 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Typ) wurden 200 vpm Rest-NO<sub>x</sub> gemessen. Die Erzeugung des NH<sub>3</sub> erfolgt im Verdampfer/Katalysator 3,4 durch Einspritzen von 2,28 l/h einer 50%igen Harnstofflösung in Wasser bei einer Heizleistung von 2,3 KWh.

In beiden Beispielen betrug der Harnstoffbedarf 0,5 Mol Harnstoff pro Mol zersetztem NO<sub>x</sub>.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven katalytischen  $\text{NO}_x$ -Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen unter Anwendung von Harnstoff und einem Reduktionskatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß der Harnstoff vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator (5) quantitativ zu Ammoniak und  $\text{CO}_2$  hydrolysiert wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Harnstofflösung verwendet wird, die mit einer Düse (9, 13) derart auf einen Verdampfer (3, 31) versprüht wird, daß der Tropendurchmesser der Lösung unter  $10\mu\text{m}$  beträgt. 10
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Harnstofflösung mit einer Heizleistung verdampft wird, die eine Verdampfungszeit von unter 1 sec. ermöglicht. 20
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Oberfläche des Verdampfers (3, 31) mit einem Katalysator beschichtet wird, dessen Aktivkomponenten die Hydrolyse des Harnstoffs zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  katalysieren und die Bildung fester, nichtflüchtiger Zersetzungsprodukte des Harnstoffs inhibieren. 25
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das dem Verdampfer (3, 31) entströmende Hydrolysegemisch zur Vervollständigung der Hydrolyse zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  mit einem Hydrolysekatalysator (4) kontaktiert wird. 30
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivkomponenten des Hydrolysekatalysators (4) und des Inhibitors der Bildung von Feststoffen großoberflächige Oxide, Hydroxide oder deren Mischungen und/oder Verbindungen verwendet. 35
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxide mit Feststoffsäureeigenschaften verwendet, die Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder deren Mischphasen und Verbindungen untereinander als Matrixoxid enthalten, wobei die Säureeigenschaften durch Zusatz von Oxiden fünf- und sechswertiger Elemente, wie  $\text{SO}_3$  und  $\text{WO}_3$ , als Stabilisatoren und zur Verstärkung der Aktivität herangezogen werden. 40
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxide mit amphoteren oder basischem Charakter verwendet, die Oxide im System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  als Matrixoxid enthalten, wobei die basischen Eigenschaften durch Hinzufügung von Alkali- oder Erdalkalioxi- den erzeugt werden. 45
9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysator-unterstützte Verdampfung und Hydrolyse direkt im Abgaskatalysator erfolgt. 50
10. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysator-unterstützte Verdampfung und Hydrolyse in einem Nebenstrom außerhalb des Abgasstroms erfolgt. 55
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse des Harnstoffs bei  $160\text{-}600^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei  $220\text{-}400^\circ\text{C}$ , ausgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorträger eine Wabenstruktur aus einer hitze- und abgasbeständigen Metallegierung verwendet.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorträger eine Wabenstruktur aus Aluminium, Titan oder ihren Legierungen verwendet.
14. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 mit einem in einer Abgasleitung enthaltenen Reduktions-Katalysator (5) sowie einem Harnstoffbehälter (8), der mittels einer Zuführeinrichtung mit dem Abgassystem verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführeinrichtung mit einer Sprühdüse (9, 13) verbunden ist, mit der die flüssige Harnstofflösung auf einen Verdampfer (3, 31) fein versprühbar ist.
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (3) mehrstufig mit in Stömungsrichtung feiner werdenden Waben- oder Maschenkörpern (3a-c) ausgebildet ist.
16. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer ein Röhrenverdampfer (31) ist.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß dem Verdampfer (3) ein Hydrolysekatalysator (4) nachgeschaltet ist.



18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (3) und/oder der Hydrolysekatalysator (4) im Abgasrohr angeordnet ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

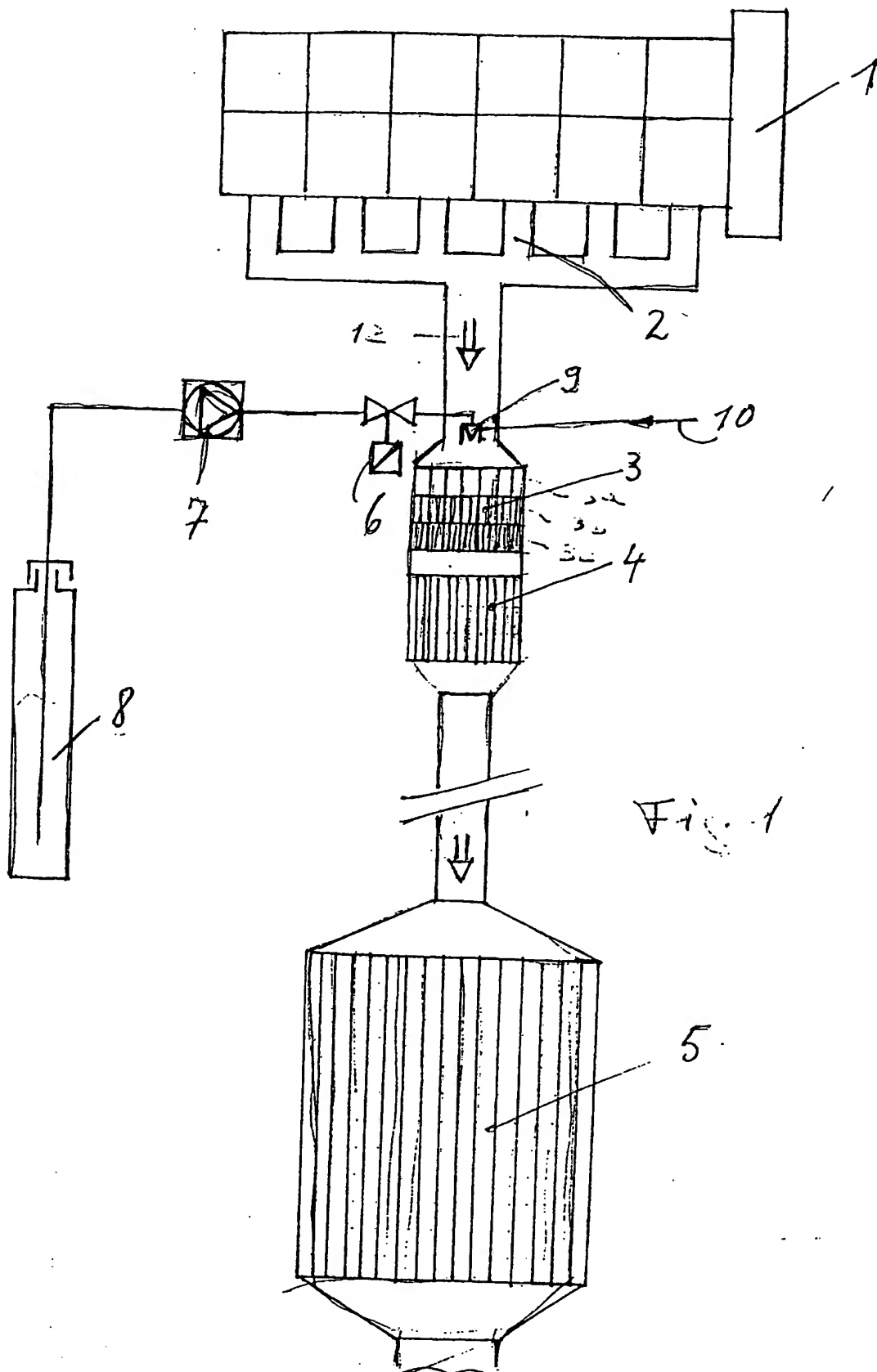


Fig. 1

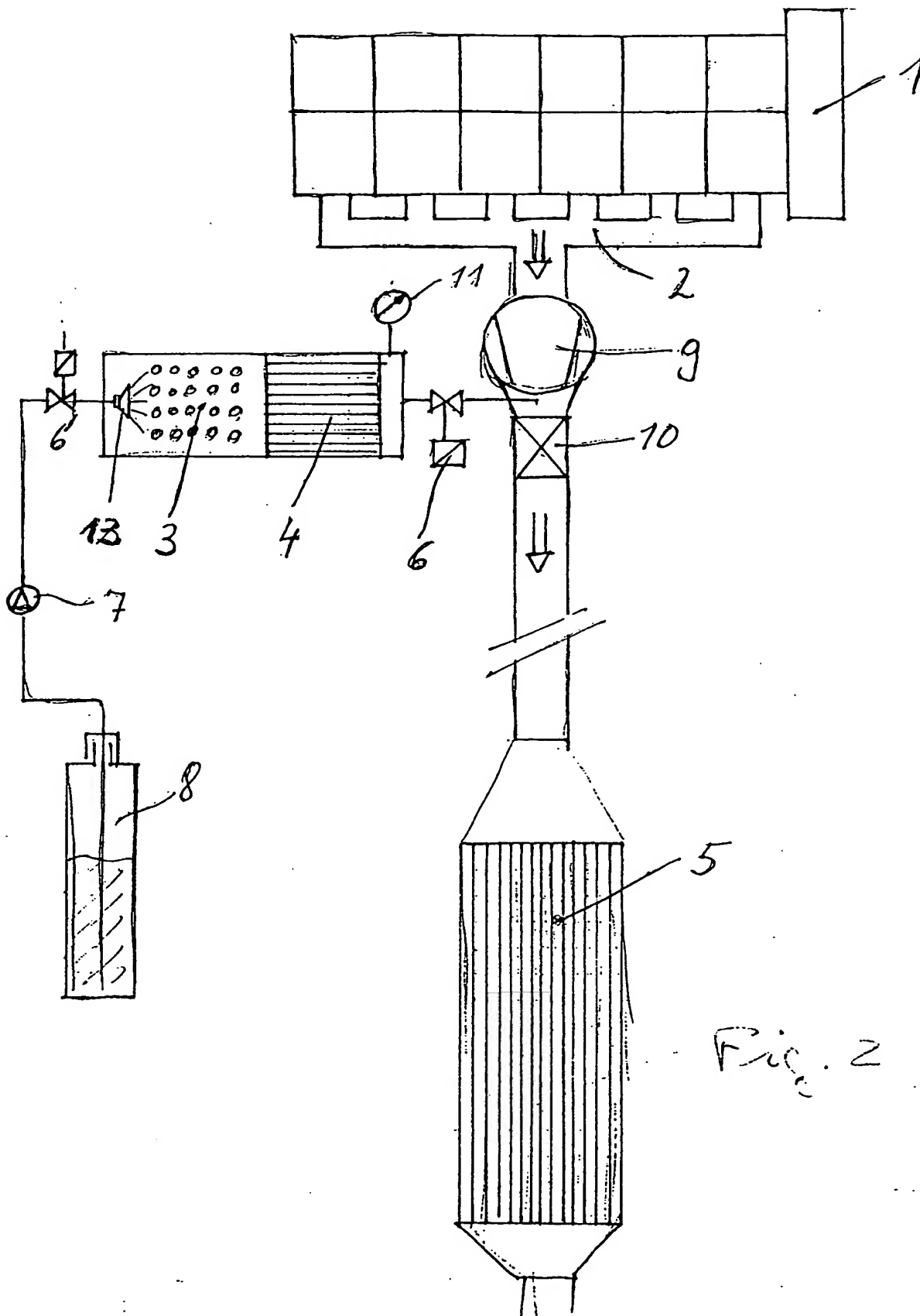


Fig. 2



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 7630

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DATABASE WPIL, NO. 88-273826 DERWENT PUBLICATIONS LTD, LONDON, GB & JP-A-63198713 (HINO MOTORS KK) 17-08-1988 *ABSTRACT*	1,6,9	B01053/36
D,A	DE-A-3 830 045 (BAYER AG)  * das ganze Dokument *	1,2,10, 16,18	
A	DATABASE WPIL, NO. 90-372049 DERWENT PUBLICATIONS LTD, LONDON, GB & JP-A-02268811 (HITACHI ZOSEN CORP.) 02-11-1990 *ABSTRACT*	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B010
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abchlußdatum der Recherche 10 MAERZ 1992	Prüfer CUBAS ALCARAZ J. L.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**